

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 6 MAY 2005

DOCKET NO.: 270933US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Keigo HIGAKI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14799

INTERNATIONAL FILING DATE: November 20, 2003

FOR: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, THERMOPLASTIC RESIN
COMPOSITION FOR AUTOMOBILE EXTERIOR MOLDED ARTICLE, AUTOMOBILE
EXTERIOR MOLDED ARTICLE, AND MANUFACTURING METHOD FOR
AUTOMOBILE EXTERIOR MOLDED ARTICLE**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:**COUNTRY**
Japan**APPLICATION NO**
2002-338579**DAY/MONTH/YEAR**
21 November 2002Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14799. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423Customer Number
22850(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

17.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/14799

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

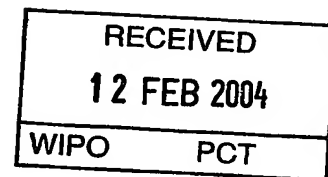
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月21日

出願番号
Application Number: 特願2002-338579
[ST. 10/C]: [JP2002-338579]

出願人
Applicant(s): テクノポリマー株式会社

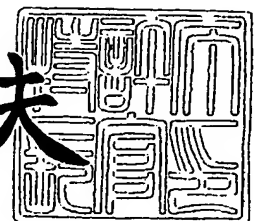
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004年 1月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3003804

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2738-8214

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 51/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 檜垣 圭吾

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 長原 直司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 柏木 浩樹

【特許出願人】

【識別番号】 396021575

【氏名又は名称】 テクノポリマー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 直也

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002722

【包括委任状番号】 0103243

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分〔A〕40～90質量%、成分〔B〕0～40質量%、及び成分〔C〕0～60質量%を含み（但し、〔B〕及び〔C〕の少なくとも一方を含み、且つ〔A〕、〔B〕及び〔C〕の合計を100質量%とする。）
、上記〔A〕を構成するアクリル系ゴム質重合体（a1）及び上記〔B〕を構成するジエン系ゴム質重合体（b1）の合計が、熱可塑性樹脂組成物全体に対して15～50質量%、上記熱可塑性樹脂組成物のアセトン可溶分中の結合シアン化ビニル化合物含有量は、該アセトン可溶分に対して27～50質量%であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

上記成分〔A〕は、アクリル系ゴム質重合体（a1）5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（a2）の30～95質量%を重合して〔但し、（a1）及び（a2）の合計を100質量%とする。〕得られるアクリル系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔B〕は、ジエン系ゴム質重合体（b1）5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（b2）30～95質量%を重合して〔但し、（b1）及び（b2）の合計を100質量%とする。〕得られるジエン系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔C〕は、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（c2）の共重合体である。

【請求項2】 下記成分〔A〕40～90質量%、成分〔B〕0～40質量%、成分〔D〕5～60質量%及び成分〔E〕0～30質量%を含み（但し、〔A〕、〔B〕、〔D〕及び〔E〕の合計を100質量%とする。）
、上記〔A〕を構成するアクリル系ゴム質重合体（a1）及び上記〔B〕を構成するジエン系ゴム質重合体（b1）の合計が、熱可塑性樹脂組成物全体に対して15～50質量%であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

上記成分〔A〕は、アクリル系ゴム質重合体（a1）5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（a2

) 30～95質量%を重合して〔但し、(a1)及び(a2)の合計を100質量%とする。〕得られるアクリル系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔B〕は、ジエン系ゴム質重合体(b1)5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(b2)30～95質量%を重合して〔但し、(b1)及び(b2)の合計を100質量%とする。〕得られるジエン系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔D〕は、結合シアン化ビニル含有量が30～50質量%である芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(d2)の共重合体である。

上記成分〔E〕は、結合シアン化ビニル含有量が30質量%未満である芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(e2)の共重合体である。

【請求項3】 ISO178における曲げモジュラスが、1000～2200MPaである請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、車両外装部品などの工業部材に好適な成形材料である熱可塑性樹脂組成物に関する。

詳しくは、塗装性、耐候性、剥離性、柔軟性に優れ且つ線膨張係数が小さく抑えられ、寸法精度の優れた成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物に関する。

本発明は、車両外装のサイドパネル、サイドモール、フェンダーパネル、ピラーガード及びフロントグリル等に広く利用される。

【0002】

【従来の技術】

従来から柔軟性を有する熱可塑性樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。この熱可塑性樹脂組成物は、共役ジオレフィンゴム成分の含有量が30から80質量%の共役ジオレフィンゴム強化樹脂と特定の熱可塑性共重合ポリエステル樹脂との混合物である。

上記熱可塑性樹脂組成物は柔軟性を有するが、塗装性、耐候性、剥離性、及び成形品の寸法精度について十分でない。

【0003】

【特許文献1】

特開平5-171006号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を解決するものであり、アクリルゴム強化樹脂、ジエン系ゴム強化樹脂及びAS樹脂を特定の範囲で配合し、配合物のアセトン可溶成分に対する、配合物中のアセトン可溶成分中の結合シアン化ビニルの含有量を特定範囲にすることで、柔軟性、塗装性、耐候性、剥離性及び寸法精度等に優れた成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下のとおりである。

1. 下記成分〔A〕40～90質量%、成分〔B〕0～40質量%、及び成分〔C〕0～60質量%を含み（但し、〔B〕及び〔C〕の少なくとも一方を含み、且つ〔A〕、〔B〕及び〔C〕の合計を100質量%とする。）、上記〔A〕を構成するアクリル系ゴム質重合体（a1）及び上記〔B〕を構成するジエン系ゴム質重合体（b1）の合計が、熱可塑性樹脂組成物全体に対して15～50質量%、上記熱可塑性樹脂組成物のアセトン可溶分中の結合シアン化ビニル化合物含有量は、該アセトン可溶分に対して27～50質量%であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物1」という）。

上記成分〔A〕は、アクリル系ゴム質重合体（a1）5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（a2）の30～95質量%を重合して〔但し、（a1）及び（a2）の合計を100質量%とする。〕得られるアクリル系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔B〕は、ジエン系ゴム質重合体（b1）5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（b2）

30～95質量%を重合して〔但し、(b1)及び(b2)の合計を100質量%とする。〕得られるジエン系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔C〕は、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(c2)の共重合体である。

2. 下記成分〔A〕40～90質量%、成分〔B〕0～40質量%、成分〔D〕5～60質量%及び成分〔E〕0～30質量%を含み(但し、〔A〕、〔B〕、〔D〕及び〔E〕の合計を100質量%とする。)、上記〔A〕を構成するアクリル系ゴム質重合体(a1)及び上記〔B〕を構成するジエン系ゴム質重合体(b1)の合計が、熱可塑性樹脂組成物全体に対して15～50質量%であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物(以下、「熱可塑性樹脂組成物2」という)。

上記成分〔A〕は、アクリル系ゴム質重合体(a1)5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(a2)30～95質量%を重合して〔但し、(a1)及び(a2)の合計を100質量%とする。〕得られるアクリル系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔B〕は、ジエン系ゴム質重合体(b1)5～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(b2)30～95質量%を重合して〔但し、(b1)及び(b2)の合計を100質量%とする。〕得られるジエン系ゴム強化樹脂である。

上記成分〔D〕は、結合シアン化ビニル含有量が30～50質量%である芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(d2)の共重合体である。

上記成分〔E〕は、結合シアン化ビニル含有量が30質量%未満である芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体(e2)の共重合体である。

3. ISO178における曲げモジュラスが、1000～2200MPaである請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0006】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、塗装性、耐候性、剥離性、柔軟性に優れ且つ

線膨張係数が小さく抑えられ、成形品の寸法精度等に優れる。

更に、ISO178における曲げモジュラスが、1000～2200MPaの場合は、更に柔軟性に優れた成形品が得られる。

従って、車両外装のサイドパネル、サイドモール、フェンダーパネル、ピラーガード及びフロントグリル等の成形品の成形材料として好適に使用できる。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明を以下に詳しく説明する。

まず、熱可塑性樹脂組成物1及び2を構成するアクリル系ゴム強化樹脂〔A〕のアクリル系ゴム質重合体(a1)について説明する。

尚、〔A〕の製造に際して、上記アクリル系ゴム質重合体(a1)の存在下に用いられるビニル系単量体(a2)については後述する。

1. アクリル系ゴム質重合体(a1)

上記成分〔A〕を形成するアクリル系ゴム質重合体(a1)は特に限定されないが、(1)アルキル基の炭素数が1～8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の(共)重合体、又は(2)この(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と、これと共重合可能なビニル系単量体との共重合体が好ましい。

【0008】

アルキル基の炭素数が1～8のアクリル酸アルキルエステル単量体の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及びシクロヘキシルアクリレート等が挙げられる。メタクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、及びシクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。これらの単量体のうち、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。また、これらは、1種単独で又は2種以上を組み合

わせて用いることができる。

【0009】

また、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、多官能性ビニル単量体、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体等が挙げられる。

上記多官能性ビニル単量体とは、単量体一分子中に2個以上のビニル基を有する単量体をいい、（メタ）アクリル系共重合体を架橋する機能及びグラフト重合時の反応起点の役目を果たすものである。上記多官能性ビニル単量体の具体例としてはジビニルベンゼン及びジビニルトルエン等の多官能性芳香族ビニル単量体、（ポリ）エチレングリコールジメタクリレート及びトリメチロールプロパントリアクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、及びメタクリル酸アリル等が挙げられる。これら多官能性ビニル単量体は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0010】

上記芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、p-メチルスチレン、及び α -メチルスチレン等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0011】

上記シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0012】

上記アクリル系ゴム質重合体（a1）の好ましい単量体単位の組成は、アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位80～99.99質量%（より好ましくは90～99.5質量%）、多官能性ビニル単量体単位0.01～5質量%（より好ましくは0.1～2.5質量%）、及びこれと共重合可能な他のビニル単量体単位0～15質量%（より好ましくは0

～7.5質量%)である。但し、単量体組成は合計100質量%とする。

【0013】

上記アクリル系ゴム質重合体(a1)は、1種単独で又は組成(単量体の種類、量等)が異なるアクリル系ゴム質重合体の2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0014】

上記アクリル系ゴム質重合体(a1)は、異なる粒子径を有する粒子の集合体であり、全体の平均粒子径は、好ましくは80～700nm、より好ましくは100～650nm、更に好ましくは150～500nmである。上記アクリル系ゴム質重合体(a1)の平均粒子径がこの範囲にあると、目的の性能に一段と優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

上記粒子径は、アクリル系ゴム強化樹脂の製造に用いるアクリル系ゴム質重合体の値である。本発明に関わるアクリル系ゴム強化樹脂[A]の中に分散しているアクリル系ゴム質重合体の粒子径は、上記アクリル系ゴム質重合体のそれとはほぼ同じであることを電子顕微鏡により確認している。

【0015】

上記アクリル系ゴム質重合体(a1)のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは10℃以下、より好ましくは0℃以下、更に好ましくは-10℃以下である。上記 T_g が高すぎると、成形品の耐衝撃性が低下し好ましくない。

また、上記アクリル系ゴム質重合体(a1)のゲル含量は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは60～99質量%、更に好ましくは70～98質量%である。ゲル含量が上記の範囲の場合、本発明の目的である柔軟性を有し、且つ熱膨張係数が小さいので、品質のバランスが更に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られるからである。

上記アクリル系ゴム質重合体(a1)は、好ましくは水を媒体とした公知の乳化重合法によって製造される。

【0016】

次に熱可塑性樹脂組成物1及び2を構成するジエン系ゴム強化樹脂[B]のジエン系ゴム質重合体(b1)を説明する。

尚、〔B〕の製造に際して、上記ジエン系ゴム質重合体（b 1）の存在下に用いられるビニル系単量体（b 2）については後述する。

2. ジエン系ゴム質重合体（b 1）

上記成分〔B〕を形成するジエン系ゴム質重合体（b 1）は、例えば、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、イソプレン・イソプレン共重合体、及び芳香族ビニル単量体・共役ジエンブロック共重合体（具体例；スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体等）等が挙げられる。

上記ジエン系ゴム質重合体は、好ましくは乳化重合法、溶液重合法、特に好ましくは乳化重合法によって製造される。

【0017】

3. ビニル系単量体（a 2、b 2、c 2、d 2及びe 2）

熱可塑性樹脂組成物1の成分〔A〕、〔B〕及び〔C〕、及び熱可塑性樹脂組成物2の成分〔A〕、〔B〕、〔D〕及び〔E〕を製造するために用いられる各ビニル系単量体a 2、b 2、c 2、d 2及びe 2（以下、単に「ビニル系単量体」ともいう）について説明する。

上記ビニル系単量体は、本発明の熱可塑性樹脂組成物においてそれぞれが同じ単量体であってもよいし、異なったものでもよい。

そして、ビニル系単量体の構成割合（含有量）は、本発明の熱可塑性樹脂組成物において、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。

本発明の各成分を製造するために用いられるビニル系単量体は、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体を含むビニル系単量体である。このビニル系単量体には他の単量体を含むことができる。

【0018】

上記芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、p-メチルスチレン、及び α -メチルスチレン等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル及びメタクリ

ロニトリル等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、他のビニル系単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸エステル単量体及びマレイミド系単量体等が挙げられる。更には、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、及びオキサゾリン基を有するビニル系単量体等であっても良い。この場合、構造中にこれらの官能基を1種のみ有するものであっても良いし、2種以上有するものであっても良い。

【0019】

上記アクリル酸エステル単量体の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びシクロヘキシルアクリレート等が挙げられる。メタクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。これらの単量体のうち、メチルメタクリレートが好ましい。また、これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0020】

上記マレイミド系単量体としては、アルキル基の炭素数が1～4の*N*-アルキルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(*p*-メチルフェニル)マレイミド及び*N*-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

尚、マレイミド系単量体の導入は無水マレイン酸を共重合させてイミド化する方法であっても良い。

また、上記官能基を有するビニル系単量体としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド及びビニルオキ

サゾリン等が挙げられる。

これらの単量体は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0021】

上記ビニル系単量体の（メタ）アクリル酸エステル単量体は、成形品の透明性又は透明感を与え、着色性を向上させる。更に、マレイミド系単量体を用いることで耐熱変形性を向上させることができる。

【0022】

4. 熱可塑性樹脂組成物の構成成分（〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕及び〔E〕）

上記〔A〕、〔B〕及び〔C〕を形成するために用いられる、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の合計量は上記ビニル系単量体の全量を100質量%とした場合、好ましくは40～100質量%、より好ましくは50～100質量%である。

また、残部の単量体は芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物以外の他のビニル系単量体である。芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物の含有量が少なすぎると成形加工性及び塗装性が劣るため好ましくない。

尚、通常上記各成分〔A〕及び〔B〕には、ゴム質重合体にグラフトしない遊離のビニル系単量体の共重合体は含まれているが、共重合体〔C〕は、上記成分〔A〕及び〔B〕に由来するものでなく、必要に応じて加えられるものである。

【0023】

上記ビニル系単量体 a 2、b 2 及び c 2 において、上記芳香族ビニル化合物／上記シアン化ビニル化合物の割合は、上記ビニル系単量体の合計を100質量部とした場合、好ましくは50～90質量部／10～50質量部、より好ましくは55～85質量部／15～45質量部である。上記範囲であれば、成形加工性、塗装性、及び耐衝撃性の物性バランスに優れる。

【0024】

本発明の熱可塑性樹脂2を構成する〔D〕及び〔E〕の各々を製造するために使用する芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物の合計は、ビニル系単量

体の全量を100質量%とした場合、好ましくは40～100質量%、より好ましくは50～100質量%である。

芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物の含有量が少なすぎると成形加工性及び塗装性が劣るため好ましくない。

尚、通常上記各成分〔A〕及び〔B〕の各々には、ゴム質重合体にグラフトしない遊離のビニル系単量体の共重合体は含まれているが、共重合体〔D〕及び〔E〕は、上記成分〔A〕及び〔B〕に由来するものでなく、上記成分〔A〕及び〔B〕とは別に、加えられるものである。

【0025】

成分〔D〕の結合シアン化ビニル含有量は、上記ビニル系単量体の合計を100質量%とした場合に、30～50質量%である。好ましくは30～45質量%、より好ましくは31～45質量%である。30質量%未満であると成形品に不良現象の剥離が生じ、そして塗装性が劣る。一方50質量%を超えると成型加工性、成形品の色調が劣り好ましくない。

また、成分〔E〕の結合シアン化ビニル含有量は、上記ビニル系単量体の合計を100質量%とした場合に、30質量%未満である。

【0026】

また、上記ビニル系単量体 a 2、b 2、c 2、d 2 及び e 2 において、前記官能基を有するビニル系単量体を用いる場合の含有割合は、上記ビニル系単量体の全量を100質量%とすると、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.2～10質量%である。含有量が0.1質量%未満の場合、官能基を有するビニル系単量体の添加効果が得られないことがあり、一方、15質量%を超えると官能基による悪影響が生じることがある。

【0027】

本発明の熱可塑性樹脂組成物1に含有される両ゴム質重合体 (a 1、b 1)の合計は、熱可塑性樹脂組成物全体の合計に対して15～50質量%である。好ましくは15～45質量%、より好ましくは15～40質量%である。15質量%未満では、柔軟性が劣り、一方、50質量%を超えると、成形加工性が劣る。

【0028】

本発明の熱可塑性樹脂組成物 2 に含有される上記両ゴム質重合体 (a 1、b 1) の合計は、熱可塑性樹脂組成物全体の合計に対して 15～50 質量%である。好ましくは 15～45 質量%、より好ましくは 15～40 質量%である。15 質量%未満では、柔軟性が劣り、一方、50 質量%を超えると、成形加工性が劣る。

【0029】

上記各成分 [A] 及び [B] のグラフト率は、5～150 質量%であり、好ましくは 10～120 質量%、更に好ましくは 20～100 質量%である。グラフト率が小さすぎると、成形品の表面外観性が劣り、一方、大きすぎると耐衝撃性が劣る。

ここで、グラフト率 (%) とは、ゴム質重合体にグラフトした単量体成分の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率 (\%)} = 100 \times (T - S) / S$$

[但し、T は上記各成分 [A] 又は [B] をアセトンに投入し、不溶分と可溶分とを分離して得られる不溶分重量、S は上記各成分 [A] 又は [B] 中のゴム質重合体の重量を表す。]

【0030】

上記各成分 [A] 及び [B] のそれぞれのアセトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (溶媒としてメチルエチルケトンを使用し、30℃で測定) は、0.2～1.2 dl/g が好ましく、更に好ましくは 0.2～1 dl/g、特に好ましくは 0.3～0.8 dl/g である。

【0031】

上記各成分 [A] 及び [B] は、各ゴム成分の存在下に、ビニル系単量体を、重合させる。この重合法は乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、及びこれらを組み合わせた重合法等の公知の方法とすることができる。これらのうちで好ましい重合方法は、乳化重合法である。また、重合条件は特に限定されないが、公知の重合条件を採用することができる。

【0032】

また、上記各成分 [C] [D] 及び [E] は上記、ビニル系単量体を用いて乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、及びこれを組み合わせた重合

法等の公知の方法により製造することが出来る。好ましくは懸濁重合法、塊状重合法、及び溶液重合法である。重合条件は特に限定するものではなく、公知の重合条件で製造することが出来る。

【0033】

本発明の熱可塑性樹脂組成物 1 は〔A〕、〔B〕及び〔C〕を含有する。

熱可塑性樹脂組成物 1 の成分〔A〕、〔B〕及び〔C〕の含有量は、これらの合計を 100 質量%とした場合（但し、〔B〕及び〔C〕の少なくとも一方を含む）、それぞれ、40～90 質量%、0～40 質量%及び 0～60 質量%であり、好ましくは、それぞれ、50～85 質量%、0～30 質量%及び 0～50 質量%、より好ましくはそれぞれ、50～85 質量%、0～30 質量%及び 5～50 質量%、更に好ましくはそれぞれ 50～80 質量%、3～25 質量%、及び 5～40 質量%である。

上記成分〔A〕の含有量が 40 質量%未満では、線膨脹係数が大きくなり成形品の寸法精度が劣り、一方、90 質量%を超えると塗装性が劣る。

上記成分〔B〕の含有量が 40 質量%を超えると、線膨張係数が大きくなり、成形品の寸法精度が劣る。

上記成分〔C〕の含有量が 60 質量%を超えると、柔軟性が劣る。

【0034】

尚、上記熱可塑性樹脂組成物 1 の好ましい含有成分は、以下のとおりである。

- ①〔A〕、〔B〕及び〔C〕を含有する組成物、
- ②〔A〕及び〔B〕を含有する組成物、
- ③〔A〕及び〔C〕を含有する組成物

であり、各成分の含有割合は上記に従うものとする。

【0035】

本発明の熱可塑性樹脂組成物のアセトン可溶分中の結合シアン化ビニル化合物含有量は、該アセトン可溶分に対して 27～50 質量%である。好ましくは 27～45 質量%、より好ましくは 30～45 質量%である。27 質量%未満では塗装性が劣り、一方 50 質量%を超えると成形品の色調が劣り好ましくない。

【0036】

熱可塑性樹脂組成物 2 を構成する成分の〔A〕、〔B〕、〔D〕及び〔E〕の含有量は、これらの含有量の合計を 100 質量%とした場合、それぞれ、40～90 質量%、0～40 質量%、5～60 質量%及び 0～30 質量%である。好ましくは、それぞれ 50～85 質量%、0～30 質量%、5～50 質量%及び 0～28 質量%である。より好ましくはそれぞれ 5～80 質量%、3～25 質量%、5～40 質量%及び 5～25 質量%である（〔B〕、〔E〕は任意成分）。

上記成分〔A〕〔B〕の数値限定理由は熱可塑性樹脂組成物 1 のそれと同じである。

成分〔D〕の含有量が 5 質量%未満であると塗装性が劣り、一方、60 質量%を超えると、成形加工性、成形品の色調が悪化するので好ましくない。

成分〔E〕の含有量が 30%を超えると塗装性が低下するので好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物のアセトン可溶分の結合シアン化ビニル化合物含有量は該アセトン可溶分に対して、好ましくは 25～50 質量%、より好ましくは 27～50 質量%、更に好ましくは 27～45 質量%、特に好ましくは 30～45 質量%である。

【0037】

熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 を構成するアクリル系ゴム強化樹脂〔A〕は、アクリル系ゴム質重合体（a1）及びビニル系単量体（a2）の合計を 100 質量%とした場合、アクリル系ゴム質重合体 5～70 質量%存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体（a2）を 30～95 質量%重合したものである。好ましくは上記アクリル系ゴム質重合体は 5～65 質量%及び上記ビニル系単量体は 35～95 質量%である。アクリル系ゴム質重合体の含有量が少なすぎるか又はビニル系単量体の含有量が多すぎると、成形品の衝撃強度が劣る。一方、アクリル系ゴム質重合体の含有量が多すぎるか又はビニル系単量体の含有量が少なすぎると、成形品の表面外観性及び硬度が劣り、好ましくない。

【0038】

熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 を構成するジエン系ゴム強化樹脂〔B〕は、ジエン系ゴム質重合体（b1）及びビニル系単量体（b2）の合計を 100 質量%と

した場合、ジエン系ゴム質重合体 5～70 質量%存在下に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体 (b2) を 30～95 質量%重合したものである。好ましくは上記ジエン系ゴム質重合体は 5～65 質量%及び上記ビニル系単量体は 35～95 質量%である。ジエン系ゴム質重合体の含有量が少なすぎるか又はビニル系単量体の含有量が多すぎると、成形品の衝撃強度が劣る。一方、ジエン系ゴム質重合体の含有量が多すぎるか又はビニル系単量体の含有量が少なすぎると、成形品の表面外観性及び硬度が劣り、好ましくない。

【0039】

また、上記各成分 [C]、[D] 及び [E] のそれぞれのアセトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (溶媒としてメチルエチルケトンを使用し、30℃で測定) は、0.2～1.2 dl/g が好ましく、より好ましくは 0.2～1 dl/g、更に好ましくは 0.3～0.8 dl/g である。

【0040】

また、熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 には、上記組成物 [A]、[B]、[D] 及び [E] 以外に、他の重合体を含有させることができる。例えば、他の重合体として、ビニル系単量体の (共) 重合体等が挙げられる。

【0041】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の ISO 178 による曲げモジュラスは好ましくは 1000～2200 Mpa、より好ましくは 1200～2100 Mpa、特に好ましくは 1500～2000 Mpa である。この範囲にあると柔軟性に優れる。

【0042】

5. 添加剤

本発明の熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 の物性及び外観を損なわない限り、難燃剤、充填剤、着色剤、金属粉末、補強剤、可塑剤、相容化剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、及び滑剤等の添加剤を適宜添加することができる。

上記難燃剤としてはリン酸化合物、例えばポリリン酸アンモニウム、トリエチルホスフェート、及びトリクレジルホスフェート等を添加することができる。そ

の添加量は、熱可塑性樹脂組成物を 100 質量%とした場合に、1～20 質量%とすることができる。

また、上記充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウイスキー、及びチタン酸カリウムウイスキー等が上げられる。充填剤の添加量は、熱可塑性樹脂組成物を 100 質量%とした場合に、1～50 質量%とすることができる。

更に着色剤としては、有機顔料、有機染料、及び無機顔料等を添加することができる。

【0043】

6. 熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 の製造方法

本発明の熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 を製造するための混合は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、及び 2 本ロール等の混練機等によって行われる。このとき、混練は、各成分を一括練りしても、多段添加式で混練してもよい。

【0044】

本発明の熱可塑性樹脂組成物 1 及び 2 は、射出成形法、シート押出成形法、真空成形法、異形押出成形法、圧縮成形法、中空成形法、差圧成形法、ブロー成形法、発泡成形法、ガス注入成形法等、公知の各種成形法によって所定形状の成形品とされ、屋外で使用する車両等の大気に晒される成形品の成形材料として、好適に使用することができる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。尚、以下の例において、部及び%は特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」である。

又、本実施例においては熱可塑性樹脂組成物の成分〔A〕、〔B〕、〔D〕及び〔E〕は以下のものを使用した。

(1) 成分〔A〕

スチレン70部、及びアクリロニトリル30部を混合して、単量体混合物(I)を調製した。攪拌機を備えた内容積7lのガラス製フラスコに、重量平均粒子径 $200\mu\text{m}$ のアクリル系ゴム質重合体ラテックス45部(固形分換算)と水100部を仕込み、攪拌しつつ、窒素気流下、 40°C に昇温した。 40°C に達した時点で、20部の水に、ブドウ糖0.3部とピロリン酸ナトリウム1.2部、硫酸第一鉄0.01部を溶解した水溶液(以下、RED水溶液と略記する)のうち、86%分、及び、30部の水にt-ブチルヒドロパーオキシド(以下、BHPと略記する)0.4部、不均化ロジン酸カリウム2.4部を溶解した水溶液(以下、CAT水溶液と略記する)のうち、30%分を反応器に仕込み、その直後に単量体混合物(I)/CAT水溶液を、それぞれ3時間/3時間30分にわたって連続添加し、重合を開始した。重合開始から 75°C まで昇温し、その後、 75°C で保持した。重合を開始して180分後にRED水溶液の残14%分を反応器に仕込み、60分間、同温度で保持し、重合はほぼ完結し、グラフト共重合体ラテックスを得た。このグラフト共重合体ラテックスを凝固、水洗、乾燥し、粉末状のグラフト共重合体を得た。アクリル系ゴム質重合体の含有量32%、重合転化率97%、グラフト率は40%、極限粘度は 0.6dl/g であった。

【0046】

(2) 成分[B]

攪拌機を備えた内容積7lのガラス製フラスコにイオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、重量平均粒子径 $320\mu\text{m}$ のポリブタジエンラテックス50部(固形分換算)、スチレン10部及びアクリロニトリル3部を加え、攪拌しながら昇温した。温度が 45°C に達した時点で、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート・2水和物0.2部およびイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、並びにジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。

その後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルヒドロパーオキシド0.2部、スチレン27部及びアクリロニトリル10部からなるインクレメンタル重

合成分を 3 時間に渡って連続的に添加し重合反応を続けた。添加終了後、さらに攪拌を 1 時間続け、重合はほぼ完結した。次いで 2, 2-メチレンビス-(4-エチレン-6-tert-ブチルフェノール) 0. 2 部を添加し反応生成物をフラスコより取り出した。

反応生成物のラテックスを塩化カルシウム 2 部で凝固し、反応生成物をよく水洗した後、75℃で 24 時間乾燥し、白色粉末を得た。ポリブタジエンの含有率 51%、重合添加率は 97. 2%、グラフト率は 50%、極限粘度は 0. 3 dl / g であった。

【0047】

(3) 成分 [D]

懸濁重合により合成した下記の AS 樹脂を使用した。

組成：スチレン／アクリロニトリル＝60／40（質量％）

極限粘度：0. 4 dl / g。

(4) 成分 [E]

溶液重合により合成した下記の AS 樹脂を使用した。

組成：スチレン／アクリロニトリル＝76／24（質量％）

極限粘度：0. 6 dl / g。

【0048】

試験片の形成

成分 [A] ～ [E] を下記表 1 の組成となるようにミキサーで 3 分間混合した後、50mm 押出機を用い、シリンダー設定温度 200～230℃で熔融、押し出しをしてペレット化した。得られたペレットを充分乾燥した後、シリンダー温度 220℃、金型温度 50℃で射出成形し、各評価用試験片を得た。

この評価用試験片を用いて、曲げモジュラス、線膨脹係数、塗装性、及び剥離性の性能試験を行った。

尚、表 1 に性能の評価を示す。

【0049】

【表 1】

		表1							
			実施例			比較例			
			1	2	3	1	2	3	4
含有量	成分[A]	質量%	70	65	70	35	25	45	45
	成分[B]	質量%	10	0	10	45	10	15	15
	成分[D]	質量%	20	35	10	20	65	0	3
	成分[E]	質量%	0	0	10	0	0	40	47
	組成物中のゴム質含有量	質量%	27	21	27	34	13	22	22
	アセトン可溶分中の結合シアン化ビニル含有量	質量%	33	35	31	33	38	26	26
性能評価		単位							
	曲げモジュラス	MPa	1780	2130	1750	1310	2590	2090	2120
	線膨張係数	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	9.0	8.6	9.0	12.6	8.1	11.4	10.5
	塗装性		◎	○	○	○	○	×	×
	剥離性		○	○	○	○	×	×	×

【0050】

性能評価の方法

(1) 曲げモジュラス

ISO 178に従って測定した。

(2) 線膨張係数

射出成形により得た50mm×10mm×4mmの試験片を80℃で2時間アニールした後、23℃の雰囲気中で基準となる成形品長さを測定した。その後30℃、50℃、及び70℃の各温度における成形品長さを測定し、23℃から70℃までの1℃当たりの長さの平均変化率を線膨張係数（単位は、 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）とした。なお、成形品長さは、MITUTOYO製LASER SCAN MICROMETER 1000にて測定した。

【0051】

(3) 塗装性

150×70×3mm (t) の試験片を塗料（レタン60-202（関西ペイント製））を膜厚20μmとなるように塗装し、その後、塗装後5分間セッティングを行った。次いで、80℃×0.5時間焼き付けを行った。得られた試験片を吸い込みなどの表面外観を目視にて評価した。

塗装外観は、表面に生じる色ムラを目視で次の4段階で評価した。即ち、表1中、「◎」は色ムラがない。「○」は色ムラがほとんどない。「△」は若干色ムラがある。「×」は色ムラが著しい。

【0052】

(4) 剥離性

80×55×1.6mm(t) フィルムゲート試験片を使用し、中央部端から40mmの位置にニッパーにて20mmの切り込みを入れ、引き裂き、亀裂面を観察して目視判断した。引き裂き断面が層状となっておらず、表面剥離もみられないものを「○」とし、引き裂き断面は層状となっているが表面剥離が見られないものを「△」とし、及び引き裂き断面が層状であり且つ表面剥離が見られるものを「×」とした。

(5) アセトン可溶分の結合シアン化ビニル化合物の含有量の測定方法

熱可塑性樹脂組成物1gをアセトン20mlに投入し、振とう機により2時間振とうした後、遠心分離機(回転数:23,000rpm)で60分遠心分離し、不要分と可溶分とを分離し、可溶分を乾燥し、それを元素分析で窒素を求め結合シアン化ビニル化合物の含有量を算出した。

【0053】

実施例の効果

表1に示すように、比較例1は、成分[B]が本発明の範囲を超えており線膨脹率が大きく好ましくない。

比較例2は、ゴム含有量が本発明の範囲未満であり、柔軟性が劣り、剥離の不良現象が見られ好ましくない。

比較例3及び4は結合シアン化ビニル単量体含有量が本発明の範囲外であり、塗装性が劣り、剥離の不良現象がみられ、好ましくない。

これに対して、表1に示すように、本実施例1～3は全ての性能に優れ、バランスがとれている。

従って、本実施例の発明は、車両外装のサイドパネル、サイドモール、フェンダーパネル、ピラーガード、及びフロントグリル等の成形品の成形材料として使用でき、工業的価値が大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、塗装性、耐候性、剥離性及び寸法精度等に優れた成型品が得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、アクリル系ゴム質重合体（a 1）の存在下にビニル系単量体（a 2）を重合して得られたアクリル系ゴム強化樹脂 7 0 質量％と、ジエン系ゴム質重合体（b 1）の存在下にビニル系単量体（b 2）を重合して得られたジエン系ゴム強化樹脂 1 0 質量％と、結合シアン化ビニル含有量が 3 3 質量％である芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを含むビニル系単量体（d 2） 2 0 質量％とを含有し、上記ゴム質重合体成分（a 1）及び（b 1）の含有量の合計が 2 7 質量％である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 8 5 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 6 0 2 1 5 7 5]

1. 変更年月日	1 9 9 6 年 9 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋一丁目 1 8 番 1 号
氏 名	テクノポリマー株式会社